

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-503788

(43) 公表日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 J 5/22

C 0 8 J 5/22

B 0 1 J 47/12

B 0 1 J 47/12

B

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

8/10

8/10

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平7-530477  
(86) (22) 出願日 平成7年(1995) 5月22日  
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996) 11月22日  
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 0 6 4 4 7  
(87) 国際公開番号 W O 9 5 / 3 2 2 3 6  
(87) 国際公開日 平成7年(1995) 11月30日  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 2 4 7 , 2 8 5  
(32) 優先日 1994年5月23日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

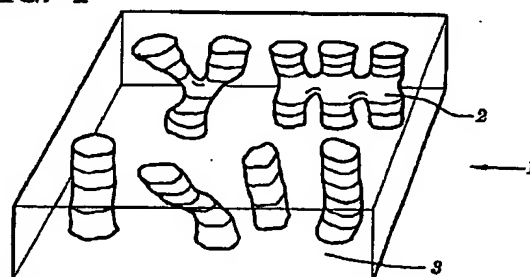
(71) 出願人 デイイス コーポレーション  
アメリカ合衆国、12524-2703 ニューヨ  
ーク、フィッシュキル、サンディ レーン  
32番地  
(72) 発明者 エーレンバーグ、スコット、ジー  
アメリカ合衆国、12524 ニューヨーク、  
フィッシュキル、サンディ レーン 32番  
地  
(72) 発明者 セルピコ、ジョゼフ  
アメリカ合衆国、12180 ニューヨーク、  
トロイ、22 ストリート 2435番地、アバ  
ートメント 5  
(74) 代理人 弁理士 三宅 正夫 (外1名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なイオン伝導膜を組み込んでいる燃料電池

(57) 【要約】

新規イオン伝導性膜を含む燃料電池を開示する。膜  
(1) は少なくとも1つのフレキシブルな結合成分に共  
有結合した、少なくとも1つのイオン伝導性成分を有す  
る、複数の酸安定性ポリマー分子から構成されている。  
膜は、第1の面から第2の面に膜を貫通する複数の連続  
したイオン伝導チャンネル(2)となるようにされ、そ  
してイオン伝導性チャンネルがフレキシブルな結合成分  
により生成した弾力性マトリックス(3)中に位置する  
ようにされた、ポリマー分子のイオン伝導性成分を有し  
ている。好ましい膜は(a) 25モル%以上スルホン化が  
生じる条件下で三酸化硫黄でSEBSをスルホン化し、そし  
て(b) ポリマーを加熱する、ことにより得られる。

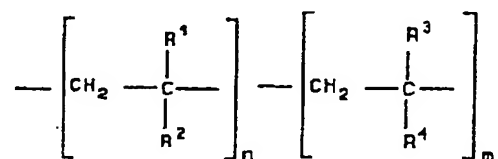
FIG. 1



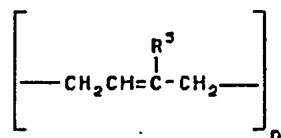
## 【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1つのフレキシブルな結合成分に共有結合した、少なくとも1つのイオン伝導性成分を有する複数の酸安定性ポリマー分子からなる膜であって、該膜は該ポリマー分子のイオン伝導成分を有し、複数の連続したイオン伝導性チャンネルが第1の面から第2の面に膜を貫通するようにされ、そして該イオン伝導性チャンネルは該フレキシブルな結合成分により弾力性を有するマトリックス中に位置せしめられている、ことからなる膜。
2. 該チャンネルが膜の水平面における断面の寸法が約 $0.01\mu\text{m}$ 乃至 $0.1\mu\text{m}$ である請求の範囲1記載の膜。
3. フレキシブルな結合成分が

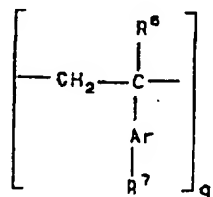
下記式の基



および基



および、イオン伝導成分が下記式の基



ここに、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、水素、フェニルおよび低級アルキルからなる群から独立して選ばれ；

$\text{R}^5$ は水素、塩素または低級アルキル；

$\text{R}^6$ は水素またはメチル；

$R^7$ は $-SO_3H$ ,  $-P(O)(OR^8)OH$ ,  $R^9-SO_3H$ または $-R^9-P(O)(OR^8)OH$ において $R^8$ は水素または低級アルキルであり、また、 $R^9$ は低級アルキレンである；

Arはフェニルである；また

m, n, p および q は 0 または 50 から 10,000 までの整数である、から選択されたものである請求の範囲 1 記載の膜。

4. フレキシブル結合成分がポリ（アルファ-オレフィン）、ポリジエン、およびポリジエンの水素化誘導体から選択されたものである、請求の範囲 3 記載の膜。

5. フレキシブル結合成分がポリ（エチレン-ブチレン）およびポリ（エチレン-プロピレン）からなる群から選択され、イオン伝導性領域がポリスチレンおよびポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）のスルホン酸からなる群から選択された成分により供給され、該

膜は更に、該ポリスチレンまたはポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）成分の間がスルホニルエステルまたはスルホンであるもので架橋していることを特徴とする請求の範囲 4 記載の膜。

6. 該膜がアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン・ターポリマー（ABS）で、スチレン成分がスルホン化されている請求の範囲 3 記載の膜。

7. 以下の方法により製造された高度にスルホン化されたポリマー膜：

(a) ジクロロエタン/シクロヘキサン 80/20 中に 3.6 当量のスチレン（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体を含む 3-4 重量%溶液、およびジクロロエタン中に約 3.6 当量の三酸化硫黄を含む 3-4 重量%溶液を、ジクロロエタン中に約 1 当量のリン酸トリエチルを含む 0.6 重量%溶液に  $-5^{\circ}C$  乃至  $0^{\circ}C$  で加え；

(b)  $-5^{\circ}C$  乃至  $0^{\circ}C$  で 15 乃至 30 分間、次いで室温で 8 乃至 14 時間攪拌し；

(c) 紫色となるまで約  $80^{\circ}C$  で 30 乃至 40 分間加熱し；

(d)  $40^{\circ}C$  でジクロロエタンおよびシクロヘキサンを蒸発させて粘稠な紫色の液体を得；

(e) 粘稠な紫色の液体をジクロロエタン／シクロヘキサン80／20中に再懸濁して8乃至10重量%の均一な懸濁液を得；および

(f) 懸濁液を基板上に成型して膜を形成する、この膜はその重量の少なくとも50%を水中で吸収し、その完全に水和

した状態において破碎することなく、その元の寸法の少なくとも100%伸長することができ、そして少なくとも $10^{-5}$  S/cmの伝導率をしめす。

8. 該ステレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体が約50,000の数平均分子量を有し、スチレンユニットが該トリブロック共重合体の約20乃至35重量%からなる請求の範囲7記載の高度にスルホン化されたポリマー膜。

9. 該膜が25モル%以上スルホン化されたものである請求の範囲7記載の高度にスルホン化されたポリマー膜。

10. 下記よりなる燃料電池：(a) 請求の範囲1乃至8記載のいずれかの膜；(b) 該膜に接触する第1および第2の対立する電極；(c) 該第1電極に燃料を供給する手段；および(d) 該第2電極に酸化剤が接触するようにしてなる手段。

11. 該第1乃至第2電極の1つが触媒粒子より構成され、そして該膜が該電極に対し結合剤として機能する請求の範囲10記載の燃料電池。

12. 以下の各工程よりなる機械的に安定なイオン伝導性膜の製造方法：

(a) 適当な溶媒中にスチレン含有ブロック共重合体の3.6当量を含む溶液、および適当な溶媒中に三酸化硫黄の約0.9乃至3.6当量を含む溶液を、適当な溶媒中にリン酸トリエチルの約0.3から約1.2当量を含む溶液中に $-5^{\circ}\text{C}$ 乃至 $0^{\circ}\text{C}$ で加え；

(b)  $-5^{\circ}\text{C}$ 乃至 $0^{\circ}\text{C}$ にて10乃至30分、次いで室温にて8乃至14時間攪拌し；

(c) 変色するまで約 $80^{\circ}\text{C}$ で加熱し；

(d) 残渣を生じるまで溶媒を蒸発させ；

(e) 残渣を懸濁液中に細かい分散を生じるように再懸濁し；そして

(f) 分散液を基板上に成型して、該機械的に安定な、イオン伝導性膜を形成する。

13. 該スチレン含有ポリマーが数平均分子量50,000を有するスチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体であり、スチレンユニットが該トリブロック共重合体の約30乃至35重量%からなる請求の範囲12記載の方法。

14. 該膜が40モル%以上スルホン化されている請求の範囲12記載の方法。

15. 以下の工程からなる請求の範囲12記載の方法；

(a) ジクロロエタン／シクロヘキサン80／20中に3.6当量のスチレン（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体を含む3－4重量%溶液、およびジクロロエタン中に約3.6当量の三酸化硫黄を含む3－4重量%溶液を、ジクロロエタン中に約1当量のリン酸トリエチルを含む0.6重量%溶液に-5℃乃至0℃で加え；

(b) -5℃乃至0℃で15乃至30分間、次いで室温で8乃至14時間攪拌し；

(c) 紫色になるまで約80℃で30乃至40分間加熱し；

(d) 40℃でジクロロエタンおよびシクロヘキサンを蒸発させて粘稠な紫色の液体を得；

(e) 粘稠な紫色の液体をジクロロエタン／シクロヘキサン80／20中に再懸濁して8乃至10重量%の均一な懸濁液を得；および

(f) 懸濁液を基板上に成型して膜を形成する。

16. スチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体（SEBS）のスルホン酸イオノマーの製造方法において、SEBSの存在下で生成する三酸化硫黄ーリン酸トリエチルを使用し、該SEBSは25モル%以下ではないことよくなる改良方法。

17. 以下よりなる電解セル：(a) 請求の範囲1乃至8記載のいずれかの膜；(b) 該膜に接触する第1および第2の対立する電極；(c) 該セルに水を供

給する手段；および（d）該第 1 および第 2 電極から水素および酸素を回収する手段。

18. 該第 1 乃至第 2 電極の 1 つが触媒粒子より構成され、そして該膜が該電極に対し結合剤として機能する請求の範囲 17 記載の電気分解セル。

**【発明の詳細な説明】**

新規なイオン伝導膜を組み込んでいる燃料電池

**発明の技術分野**

本発明は燃料電池に関し、さらに詳細には、燃料電池用のイオン伝導膜およびイオン伝導膜の製造方法に係わる。

**発明の背景**

燃料電池装置は、水素のような燃料源と、酸素のような酸化体から、電気を直接を直接発生する。この燃料電池装置では、熱を発生させるために燃料を「燃焼させる」ことはないので、熱力学の効率の限界が通常の電力 (power) 発生プロセスよりも極めて高い。本質的に、燃料電池は、イオン伝導膜 (ion-conducting membrane) によって分離された2つの触媒電極 (electric electrode) からなっている。燃料ガス (たとえば、水素) は一方の電極でイオン化され、この水素イオンはこの膜を横断して拡散し、他方の電極の表面で酸素イオンと再結合 (re combine) する。電流が一方の電極から他方の電極に流れなければ、電位の傾き (potential gradient) は水素イオンの拡散を停止するように働く。一方の電極から他方の電極へ外部の負荷 (external load) を通していくらかの電流を流すようにすれば、電力を発生する。

電極を隔てる膜は、一方の電極から他の電極へイオンを拡散させなければならないが、燃料ガスと酸化体ガスを隔離したままの状態におかなければならない。また、この膜は電子の流れを妨害しなければならない。燃料ガスまたは酸化体ガスの膜を横断す

る拡散または漏洩は、爆発および他の好ましくない結果の原因となる。もしも、電子が膜を通過して移動することが有り得るならば、この装置は全体的に、または、部分的に短絡し、発生した有用な電力はなくなるかまたは減少する。

従って、本発明の目的はイオンを拡散させるが、電子の流れと分子状のガスの拡散の両方を遮断する膜を製造することである。この膜は、また、機械的にも安定でなければならない。

燃料電池の製造において、特に、触媒電極が膜材料 (membranematerial) と緊

密に接触させられるという利点がある。この利点は、イオンが触媒電極から膜へ移動する場合およびその逆の場合に「接触抵抗」を減少させる。緊密な接触は膜材料を触媒電極に結合することによって容易に行われる。[ウイルソンおよびゴッツフェルド 応用電気化学雑誌 (wilson and Gottsfeld J. APPL. Electrochem. III, 22, 1-7 (1992)) 参照]。従って、本発明の目的は、緊密な接触が容易で、安価に製造できるような膜を製造することである。

化学的に安定であると理由で、現在入手可能な燃料電池は、イオン伝導膜として、デュポン ナフロン (Dupont Nafion) のような完全にフッ素化されたポリマーを一般的に使用している。このポリマーは非常に生産費が高価で、燃料電池の製造費用は、商業的に魅力がなくなるようになるまで上昇する。従って、本発明のその他の目的は安価なイオン伝導膜を製造することである。

イオン伝導ポリマーは既知である (ビンセント, シー. エイ., ポリマー電解質レビュー Vincent, C.A., Polymer Electrolyte

Reviews I, 1987 参照)。既知のポリマーは、イオン伝導するためのスルホン化ポリスチレンについて既知の能力を有するので、その大部分がスルホン化ポリスチレンに似ている。

不幸にも、架橋してなく、高度にスルホン化されたポリスチレンは燃料電池の水性の環境では不安定であり、その形状を維持しない。

米国特許第4,849,311号は、燃料電池膜を製造するために多孔性ポリマーマトリックスにイオン伝導ポリマーで含浸することができることを開示している。しかしながら、イオン伝導ポリマーは、多孔性ポリマーを「濡らす」溶媒に溶解されなければならない。溶媒が蒸発したときに、多孔性ポリマー／イオン伝導ポリマー複合材 (ion-conducting polymer composite material) に、分子状酸素が燃料ガスに向かって洩れることがありその結果爆発するような充分な多孔性が残っている。

米国特許第3,577,357号 (ウインクラーwinkler) は、スルホン化ポリビニル芳香族炭化水素ブロックとアルファオレフィンエラストマーブロックとのブロック共重合体で作られた水純化膜を開示している。その1例として、スチレンーイ



ソプレンスチレントリブロック共重合体が、選択的に水素化され、次いで、予め混合された $\text{SO}_3$ /トリエチルホスフェートを使用し、 $60^\circ\text{C}$ で1.5時間スルホン化された。その結果、スルホン化されたスチレンー（エチレンープロピレン）共重合体が得られた。この方法、水を除去するために製碎機で圧延され、シクロヘキサンで膨潤せしめられ、イソプロピルアルコールと水との混合物に懸濁せしめら

れ、熱水中で凝固せしめられるポリマーの固体塊状物を提供した。膜は製造されず、また、我々にはウインクラーの方法で得られたポリマーをフィルムにすることができなかつたことが判った。

ゲイ等Gay et al [高分子 (Macromolecular) 21、392-397 (1988)] は、イオン伝導エンティティが、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 塩で錯体とされ、トリブロック共重合体のブタジエンブロックである柔軟な結合エンティティとするためのこはく酸塩リンケージで結合されたポリ（エチレン オキサイド）モノメチルエーテル（mPEG）のペンダント短鎖であるスチレンーブタジエンスチレン共重合体を開示している。ブタジエンブロックにおけるイオン伝導エンティティは、ポリマーの連続相およびイオン伝導エンティティの集合による領域において、互いに優先的に接触せず、連続イオン伝導域を形成する。この形態学は、燃料電池の運転に必要とされるイオン伝導特性を容易に可能としない。スチレンブロックはポリマーの機械的支持構造としてしか働かない。さらに、ゲイ等が選択した分子設計は燃料電池の作動環境と矛盾する。mPEGをブタジエンバックボンの結合させるこはく酸塩リンケージおよびエチレン オキサイド単位を結合するエーテルリンケージは酸加水分解によって解裂せしめられるので、これらのリンケージは、燃料電池の低pHの環境では短時間といえども不安定である。

電池の隔膜の技術において、米国特許第5,091,275が例証したように、多孔製ポリマーおよび充填ポリマー物質は既知である。これらのポリマーおよび複合材の孔は、一般には、電池中における一方の電極から他方の電極へイオンを導くための液体電解質で

充填されている。しかしながら、これらの電池の隔膜の材料はガスを通過せしめ

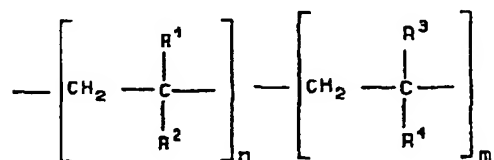
るので、このような材料で作られた燃料電池は、燃料電池の水素側に酸素が漏洩して爆発するという不幸な傾向を有している。

従って、安価で、機械的に、また、化学的に安定なイオン伝達膜が必要とされる。

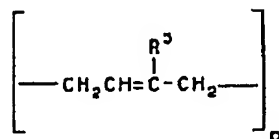
### 発明の要約

一面において、本発明は、それぞれ、少なくともイオン伝導成分とともにさらに柔軟で弾性のある結合成分を有する複数の酸安定性ポリマー分子を含む膜に関する。この膜は、複数のイオン伝導通路が第一の表面から第二表面まで膜を貫通し、また、イオン伝導通路が柔軟な結合成分によって形成された弾性のあるマトリックス中に位置せしめられているポリマー分子のイオン伝導成分を有している（図1参照）。好適には、この通路は、膜の水平面において断面の寸法が0.01乃至0.1 $\mu$ mである。

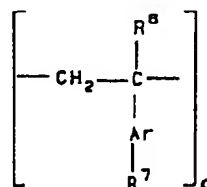
柔軟な結合成分は次の群から選択することができる。



および



また、イオン伝導成分は次の群から選択することができる。



ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、水素、フェニルおよび低級アルキルからなる

群から独立して選ばれる；

$R^5$ は水素、塩素または低級アルキル；

$R^6$ は水素またはメチル；

$R^7$ は $-SO_3H$ 、 $-P(O)(OR^8)OH$ 、 $R^9-SO_3H$ または $-R^9-P(O)(OR^8)OH$ において $R^8$ は水素または低級アルキルであり、また、 $R^9$ は低級アルキレンである；

Arはフェニルである；また

m, n, p および q は 0 または 50 から 10,000 までの整数である。

低級アルキルおよび低級アルキレンなる語は、直鎖か、分枝を有するか、または環状の構造を有し、炭素数が 1 から 6 までの炭化水素を包含する。

好ましい態様において、好ましい結合成分は、ポリ（アルファ-オレフィン類）、ポリジエン類およびポリジエン類の水素化誘導体からなる群から選ばれ、また、イオン伝導領域は、ポリスチ

レンのスルホン酸およびポリ（アルファ-メチルスチレン）のスルホン酸からなる群から選ばれた成分によって提供される。最も好ましくは、柔軟な結合成分は、ポリ（エチレン-ブチレン）およびポリ（エチレン-プロピレン）およびポリスチレン成分もしくはポリ（アルファ-メチルスチレン）成分の間が架橋しているスルホン酸塩またはスホキシドなる群から選ばれる。

他の有用な膜は、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン 3 元共重合体、スルホン化されたスチレンである。

本発明の好ましい膜の正確な構造は特徴付けるのが困難なので、その替りに次の方法で製造された高度にスルホン化されたポリマー膜を記載することができる。

(a) 3.6当量のスチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体を含有するジクロロエタン80/シクロヘキサン20溶液（3-4重量%）および約3.6当量の三酸化硫黄を含有するジクロロエタンの溶液（0.6重量%）を約1当量のトリエチレンホスフェートを含有するジクロロエタン溶液（0.6重量%）に-5℃乃至0℃で添加する；

(b) -5℃至0℃で15乃至30分間、次いで室温で8乃至14時間攪拌する

;

(c) 紫色となるまで約80°Cで30乃至40分間加熱する;

(d) 40°Cでジクロロエタンおよびシクロヘキサンを蒸発させて粘稠な紫色の液体を得る。;

(e) 粘稠な紫色の液体をジクロロエタン80/シクロヘキサン20に再懸濁させて8乃至10重量%の均一な懸濁液を得る;

および

(f) 基材上に分散させて膜を形成する。形成されたこの膜は水中で、その重量の少くとも50%を吸収し、そして完全に水和された状態で、割れないで最初の大きさの100%以上に引伸ばすことができる。この膜は、完全に水和された状態で $10^{-5}$  S/cm以上の伝導率を示す。

前記の方法の基材を形成するスチレンー(エチレンーブチレン)トリブロック共重合体は、数平均分子量が約50,000であってもよく、また、このトリブロック共重合体の約20乃至30重量%がスチレン単位であってもよい。好ましくは、この膜はその25モル%より多くがスルホン化されている。

他面において、本発明は次のものを有する燃料電池に関する: (a) 前記の膜; (b) 膜と接触し、互いに反対方向の第1電極および第2電極; (c) 第1電極に燃料を供給する手段; および (d) 第2電極に酸化体を接触させるための手段。

1態様において、電極のうちの1つは、触媒粒子で作られており、膜は電極の結合剤として働く。他の態様において、両電極は触媒粒子で作られ、膜は両電極の結合剤として働く。

関係がある面において、本発明は前記の燃料電池を同じ構造を有する電解電池に関する。

その他の面において、本発明は、次の工程を含む機械的に安定なイオン伝導膜を製造する方法に関する:

(a) 3.6当量のスチレン含有ブロック共重合体を含有する適当な溶媒の溶液および約0.9乃至3.6当量の三酸化硫黄を含

有する適当な溶媒の溶液を0.3乃至1.2当量のトリエチルホスフェートの適当な溶媒の溶液に-5℃乃至0℃で添加する。

- (b) -5℃乃至0℃で15乃至30分間、続いて室温で8乃至14時間攪拌する；
- (c) 変色するまで約80℃で加熱する；
- (d) 溶媒を蒸発させて残渣を得る。；
- (e) 残渣を適当な懸濁溶媒に再懸濁させて均一な懸濁液を得る；および
- (f) 基材上に分散させて機械的に安定なイオン伝導膜を形成する。前記のように、好ましいスチレン含有ポリマーは、数平均分子量が50,000のスチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体であり、トリブロック共重合体の約30乃至35重量％がスチレン単位である。好ましくは、膜は25モル％より多くがスルホン化されている。

詳細な態様は、次のものを含む方法である：

- (a) 約3.6当量のスチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体を含有するジクロロエタン80/シクロヘキサン20溶液（3-4重量％）および3.6当量の三酸化硫黄を含有するジクロロエタンの溶液（0.6重量％）を約1当量のトリエチルホスフェートを含有するジクロロエタン溶液（0.6重量％）に-5℃乃至0℃で添加する；
- (b) -5℃乃至0℃で15乃至30分間、続いて室温で8乃至14時間攪拌する；
- (c) 紫色となるまで約80℃で30乃至40分間加熱する；
- (d) 40℃でジクロロエタンおよびシクロヘキサンを蒸発させて粘稠な紫色の液体を得る。；
- (e) 粘稠な紫色の液体をジクロロエタン80/シクロヘキサン20に再懸濁させて8乃至10重量％の均一な懸濁液を得る；および
- (f) 基材上に分散させて膜を形成する。

その他の面において、本発明は、スチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体（SEBS）のスルホン酸イオノマーに関し、SEBSの存在下

において形成される三酸化硫黄-トリエチルホスフェート錯体を使用し、これによってSEBSはその25モル%未満をスルホン化する改良である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による膜の観念的な斜視図である。

第2図は、本発明の膜を組み込んでいる代表的な燃料電池の模式図である。

#### 好ましい態様を含む詳細な説明

本発明のイオン伝導ポリマー膜は第1図に模式的に示されている。膜1は、少なくとも1つの柔軟な成分と共有結合している少なくとも1つのイオン伝導成分で作られた多成分ポリマーである。

イオン伝導成分の最低要件は、イオングループ（たとえば、スルホン酸またはホスホン酸）は、水性の環境において電荷運搬体が十分に解離するに足る強い酸性であり、温和な温度（少なくと

も40°C以下）での安定性を有し、かつ、このようなグループの十分な数が、結合した領域2のネットワークを形成する可能性があり、この領域2は、膜の一面から他面へのイオン伝導通路を形成している膜1の全体にわたり広がっていることである。

柔軟な伝導膜の最低要件は、グループの主鎖が、燃料電池の操作温度において十分な移動性を有しており、結合している領域へのイオンによって伝導する成分の認識を容易にし、また、燃料電池の水性の環境において不溶性でなければならない。柔軟な結合成分によって形成された領域3は、燃料電池の操作温度において無定形または少なくとも部分的に無定型であるべきである。

結果として有用なイオン伝導膜を得ることができるポリマー成分の結合方法は多くある。

本発明において、スルホン化されたスチレン-（エチレン-ブチレン）トリブロック共重合体（実施例3）は、この配列が有する優れた機械的特性があるので最も好ましい態様であると考えられる。しかしながら、他の配列とすることができ

る。

多成分ポリマーについて、各成分の繰り返し単位を合成に依存している別の配

列に結合することができる。A単位およびB単位はポリマーの微細構造を示している式  $[(A)_n (B)_m]_p$  のような共有結合による配列に結合することができる。Aのn単位はBのm単位と共有結合している（pは任意である）。この場合に、次の確率的な方法は、ベルヌーイの分布（Bernoullian）（またはゼロ階級のマルコフ現象（Markov））であり、このポリマーはランダム共重合体である（次の確率的な方法は、共重合における

2つのモノマーの相対的な反応性）に依存している；オディアン，ジー．，重合の原理（Odian, G., Principles of Polymerization, 1992）参照）。しかしながら、もしも、A単位およびB単位の配列がベルヌーイの分布以外のもの（たとえば、端末モデルまたは第1階級）マルコフ現象）に従うならば、ポリマーは統計的ポリマーと称される。

2つのモノマーの反応性（AはBを添加することが好ましく、また、BはAを添加することが好ましい）を制限している場合は、 $-AB-$ の配列においてp回（ $m=n$ については）繰り返されるべきであり、これは交互共重合と称される。

2つの成分から成り立っているポリマー（AはAを加えることが好ましく、またBはAが消費つくされるまでAを加え、そしてBを加える、ことが好ましい）を制限している第2の場合は、2つの成分、AおよびB、から成り立っている、そしてAのn単位はBのm単位に1つの接続点（junction point）（ $p=1$ ）で共有結合している、そしてこれらの成分Sの配列の夫々はブロック（block）と称され、ポリマーはジブロック（diblock）共重合体と称される。同様に、もしAのn単位の第3のブロックがB-ブロックの第2の接続点（ $p=2$ ）で結合しているならば（そして同様に、もしBのm単位がAに結合しているならば）、そのポリマーはトリブロック共重合体と呼ばれる。

もしBのm単位の配列がn単位のAの配列に、Bのm単位の配列に沿って1乃至それ以上の分岐点で結合しているならば（ $p \geq 1$ ）、ポリマーはグラフト共重合体（または $p=1$ についてグラ

フトブロック）と呼ばれる。

多 (multi) ブロックポリマー、ここにおいて  $p$  は  $p+1$  ブロックに対する接続点の数である、はそれほど一般的でない星型ブロック (star block) 共重合体、ここにおいて  $p$  は 1 乃至それ以上の分岐点で接続している辺 (arm) の数である、を想像すればよい。

これらの型の組合せ (即ち統計的／ブロックまたは統計的／グラフト) も可能である。不規則な統計的および組合せターポリマーは微小構造中に 3 つのユニークな単位を有するポリマーである。例としては、アクリロニトリル−ブタジエンスチレンターポリマー、ここにおいてブタジエンまたはブタジエンスチレン単位が主鎖をなしており、そして多くの分岐点でスチレンおよびアクリロニトリル単位の統計的配列が位置している (即ち統計的／グラフト)。

本発明の好ましい例は、スルホン化スチレンおよびブタジエンのグラフト共重合体であり、ここにおいてスルホン化スチレンブロックはブタジエン鎖に沿った 1 乃至それ以上の分岐点でブタジエンブロック (またはスルホン化スチレン−ブタジエン配列) に共有結合している。

本発明の他の好ましい例は、アクリロニトリル−ブタジエンスルホン化スチレンの組合せ統計的／グラフトである。より好ましい例は、前記した好ましい具体例の夫々の水素化ブタジエン類似化合物である。

これら位相配置 (topological arrangements) の夫々のスチレン

単位のスルホン化は以下に記する合成法により達成することができる。ポリスチレンにスルホン基を導入することは公知である。初期の方法ではポリマーを硫酸中で幾時間も加熱していたが、改良された方法では硫酸に触媒として硫酸銀を加える方法がとられている。更に最近では、多くの試薬の配位化合物 (complex)、例えば五酸化二リン、リン酸トリエチル、およびトリス (2-エチルヘキシル) リン酸、が三酸化硫黄の反応性を調節するために使われてきた。

プレミックスにより生成されるアシル硫酸には、硫酸／無水硫酸、三酸化硫黄／硫酸、三酸化硫黄／ラウリン酸、およびクロロスルホン酸／ラウリン酸が含まれる。アシル硫酸の反応性を減少させることにより、事実上架橋していない以前の方法にみられるよりもよりよいスルホン化をもたらすことが指摘されている。



更に、クロロスルホン酸やトリメチルシリルスルホニルクロリドが有用であることも判っている。夫々のものは所望するスルホン酸を得るために加水分解を必要とする。上記方法の全ては通常クロル化溶媒（例えば、1、2-ジクロロエタン、トリクロロベンゼン、メチレンクロリド等）中で行われる。しかし、炭化水素溶媒が幾分成功裏に使用されている（例えばシクロヘキサン）。

メチレン単位は、最初に所望の炭素長の $\alpha$ 、 $\omega$ -アシル／アルキルジクロリドで環のアシル化が行われ、次いで塩素をスルホン化物とするときに、スルホナート基とフェニル基の間に容易に挿入される。

改良された熱安定性を有するポリマーはメチレン単位を挿入す

ることによってよく得ることができる。

スルホン化ポリマーへの唯一のルートは二酸化硫黄と塩素ガスを用いて、ポリエチレンのようなポリマーをクロロスルホン化することである。そして、この方法にはポリマーのプロトン型を得るために加水分解を必要とする。

代わりに、最初にモノマーをスルホン化して、次いで重合を行うことも可能である。スルホン化モノマー（プロトン型）は、時にはナトリウム塩型で重合されることもあり、あるいはスルホニルエステルを生じるように保護されてそして重合させることもできる。イオン交換または加水分解を行ってポリマーのプロトン型を得る。

余り知られていないが、ポリスチレンのホスホン酸化（phosphonation）はイオン導入基への実行可能なルートである。ホスホン酸基とアルキル置換ホスホン酸基は、相当するホスホン酸クロルアルキルによるアルキル化によりポリマーに導入される。

本発明の目的のために、可能なイオン伝導性基には $\text{-SO}_3\text{H}$ -および $\text{P(OR}^8\text{)OH}$ 、ここにおいて $\text{R}^8$ は水素または低級アルキルである、を含む。

最も好ましいイオン伝導性基はポリ（スチレンスルホン酸）およびポリ（アルファ-メチルスチレンスルホン酸）である。ポリ（スチレンスルホン酸）およびポリ（アルファ-メチルスチレンスルホン酸）は類似した方法で製造され使用され得る。

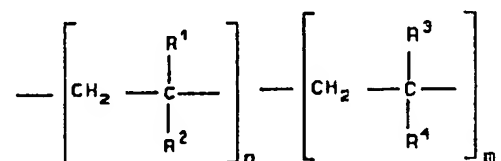
ブロックのフレキシビリティあるいはイオン伝導性基に共有結合しているユニットの配列は本発明の重要な目的の一つである。

鎖のフレキシビリティはポリマー、ブロックあるいはユニットの特徴的な配列のガラス転移温度に関連している。ガラス転移温度（あるいはT<sub>g</sub>）は鎖の大規模な（並進および回転）分子運動が始まる温度である。従って、ガラス転移温度以上（即ちT<sub>g</sub>+50）では鎖はT<sub>g</sub>以下（即ちT<sub>g</sub>-50）よりもより移動性を持つようになる。ポリマーのT<sub>g</sub>は大きくいって、結合の機能、鎖の中の原子の性質、二次力、鎖の置換および鎖の連結性である。

鎖折りたたみ結晶の溶融温度、T<sub>m</sub>は鎖のフレキシビリティに効果を有する。なぜなら、結晶化している鎖は結晶領域に固く縛られているから、それらは比較的動きにくい。直線状炭化水素ポリマーについてのよい近似値はT<sub>g</sub>がそのT<sub>m</sub>値の2/3である。

ポリマー鎖の結晶化は非対称（または対称破壊）ユニットを鎖構造中に導入する（即ちブチレンユニットをポリエチレンに導入してエチレン-ブチレンポリマーにする）ことによって減らされるかまたは除くことができる。このプロセスは結晶性を減少させフレキシビリティを上昇させる効果を有する。簡単にいうと、T<sub>g</sub>は鎖のフレキシビリティの程度として使われる。

好ましい飽和起源化合物（saturated origin）のフレキシブルな結合基は以下の式で表わされる。

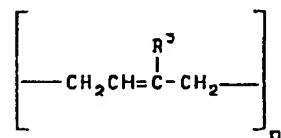


ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は夫々独立して、水素または低級アルキルである。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>水素でR<sup>4</sup>がn-ブチルであるとき、その構造はエチレン-ブチレンである。

フレキシブルな結合基の最も好ましい具体例はエチレン-ブチレンである。次に最も好ましいのは、フレキシブルな結合基がエチレン-プロピレンの場合であ

る。エチレン-ブチレンおよびエチレン-プロピレンの製造は文献に公知である。

好ましい不飽和起源化合物 (unsaturated origin) のフレキシブルな結合基は次式で示される。



ここに、 $\text{R}^5$ は水素、塩素または低級アルキルである。 $\text{R}^5$ がHのとき、その構造はポリ(1, 4-ブタジエン)であり； $\text{R}^5$ がClのとき、その構造はポリ(クロロブレン)であり；そして $\text{R}^5$ がメチルのとき、その構造はポリ(1, 4-イソブレン)である。ポリ(ブタジエン)、ポリ(クロロブレン)、ポリ(1, 4-イソブレン)およびそれらの異性体の製造は文献に公知である。

ポリマーの1, 2異性体もこの不飽和起源化合物(1, 4-異性体と共に)の組に含まれる。1, 4異性体の中に、重合において使用された触媒によって、異なった量の1, 2異性体が存在することに注意せねばならない。

ポリマーの分子量は、適切な機械的強度のためには、好ましくは10,000 g/モル以下であってはならず、最も好ましくは50,000 g/モルより大きくなければならない。膜厚25-1000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは100-500  $\mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは250-350  $\mu\text{m}$ で、自由に立て置きできる充分な機械的保全性を与え、作動時に許容される低い電圧低下で済むに充分なイオン伝導性を有する有用な膜を与える。

acインピーダンス分析により測定されたところによると、完全に水和された膜の室温イオン伝導率は少なくとも $10^6$ 、好ましくは少なくとも $10^{-2} \text{ S/cm}$ でなければならない。電子の流れによる電気的抵抗は少なくとも $10^2$ 、好ましくは少なくとも $10^4$ そして最も好ましくは少なくとも $10^6$  オーム-cmでなければならない。

分析重量上昇測定により測定したところでは、膜は10乃至150%の間、好ましくは30乃至100%の間、そして最も好ましくは50乃至80重量%水を吸収しなければ

ばならない。完全に水和の状態では、膜は元の長さの少なくとも10%、好ましくは25%、そして最も好ましくは少なくとも50%伸長することができる。

燃料電池膜として十分に機能する共重合体膜に必要な一般的な必要条件は、共重合体はフレキシブルな結合成分、例えば水素添加ブタジエンユニットおよびイオン伝導性成分、を有することである。これらの2つのユニットはポリマー、例えばスルホン化スチレンユニット、の中にポリマーの形態構造が複数の低い抵抗性、イオン輸送を生じさせるような方法で、生じなければならない。経路は、円筒型またはチャンネル型構造中に延長され、組み立て

られたような複数の接触イオン伝導領域から構成されている。これらの型の構造を示す限られた数の共重合体を想定することができる。

市販されているスチレンージエンおよびスチレンー水素化ジエントリブロック共重合体（シェル社）が好ましい膜素材である。スチレン含量28-31重量%が適当な溶媒から成型したとき延長された円筒型形態の領域（domain）を与える。ポリスチレンの円筒はスルホン化後にもはっきりと保持される。これらのスチレン素材の円筒領域は、粒状構造（grainy structure）中に互いに平行に一行に並べられ、各領域は隣接した領域を互いに接続するエラストマー状物質の層で分離されている。

そのような円筒型伝導物質の混合物（各円筒は隣と非伝導性物質により分離されている）は非伝導性であることが予期されていた。しかし、我々の発見によると、その物質をスルホン化すると、そして次に水和すると、スルホン化ポリスチレン領域は膨潤し、そして多分周囲の弾力性物質を通して穿孔し、周囲の円筒との間で接触するようになることを発見した。この接触は多分、整列した円筒の夫々端から端まで繋がっており、そして、伝導率は通常の浸透（パーコレーション、percolation）モデルから予期されるより高い。

円筒型領域を示すジブロック共重合体も市販されている。それらは、トリブロック共重合体の相互接続形態より優れてはいないが、水素化ブタジエンユニットの非溶解性が燃料電池膜の機械的強度を与えるに充分であると思われる。これらは当業者に知られ

た通常の方法（ウイルキンソン触媒）で水素化することができる。それらは、もう一方のトリブロック共重合体と同様に容易にスルホン化することができる。

グラフト共重合体も又、市販されており、あるいは市販のポリマー樹脂から分離できる。一例を挙げると、グラフト共重合体含量約15重量%の高衝撃性ポリスチレン（HIPS）がある。グラフト化部分はアセトン-メチルエチルケトン混合物で抽出できる。類似の転移反応でスルホン化スチレン-水素化ブタジエン共重合体にする事ができる。これらもまたチャンネルを有する形態を示す。

モノマー供給条件を制御することにより、色々の程度の「がっしりさ（blockiness）」を有する化学的微細構造を有し、スチレンユニットの短い配列が得られ、ランダムまたは統計的共重合体を得ることができる。それによって、分離型ネットワーク型構造が可能となるのであろう。しかしながら、そのような基板は上記したものより劣っている。スチレン-水素化ブタジエンゴムの統計的共重合体はスルホン化したとき、チャンネルを組織する（organizing into）ことができるものと思われる。

エラストマー、例えばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）、アクリロニトリル-クロル化エチレン-スチレン（ACSおよびエチレン-プロピレン-ジエン（EPDN）ポリマーの開発は、もしこれらのポリマーの形態がスルホン化の後にチャンネルを組織することができるならば、可能であろう。ABSは、このものはアクリロニトリル-スチレンをグラフト化した統計的共重

合体を有するブタジエン骨格であるが、スチレンユニットのスルホン化に続いてブタジエンの選択的水素化の後にチャンネルができる。

ブロック共重合体とホモポリマーの混合物も使用することができる。ホモポリマーが低い割合のとき、ブロック共重合体は素材の形態を決定付ける。

ACSはABSと同様の方法で調製される。後に反応してアクリロニトリル-スチレングラフトをつくる二重結合を導入するためにクロル化ポリエチレンの部分的脱ハロゲン化水素を行うことにより製造される；そしてスチレンユニットがスルホン化される。チャンネルは臨界スチレン組成で達成することができる。

エチレン-プロピレン-ジエンは、ジエンは通常ヘキサジエンであるが、ここ

に記載した方法によりスルホン化される。ジエンの臨界組成において、チャンネル構造が可能となる。

### 実施例

全ての実験において組み立て使用された燃料電池は低圧クランピングセル (low pressure clamping cell) であり、電気化学試験台がデータを集めるために使用され、多孔性炭素触媒電極 (炭素中20% Pt) は全てエレクトロケム社 (Electrochem, Inc., Woburn, MA) より得たものである。炭素電極には平らな部分に  $1 \text{ mg/cm}^2$  で白金を装填してあり、ナフィオン (Nafion) 117をバインダーとして使用した (Gottesfeld, S. and Wilson, M.S., J. Appl. Electrochem., 22, 1, 1992を参照)。市販の水素および酸素ガス

を加圧または加湿せずに使用した。実験は室温 ( $23^\circ\text{C}$ ) で行った。

イオン伝導率測定はシュランベルガー・インスツルメンツ社 (Schlumberger Instruments, Inc., Burlington, MA) の1260インピーダンスアナライザーで行った。水和膜をバネ荷重セルの2つのブロッキング電極の間に挿入した。5 mV 交流電圧を使用した。実験の周波域は50 mHz乃至1 MHzであった。方法はVincen t, C.A., polymer Electrolyte Reviews I, 1987記載のものと同様である。以下の実施例における条件および装置は特に断った以外はそれに記載されたものと同じである。

### 実施例1

#### Nafion 117の燃料電池運転 (比較)

Nafion 117膜はデュポン社 (Dupont, Wilmington, DE) から取得し、そのまま使用した。蒸留水に1週間浸漬した後、イオン伝導度を測定したところ、 $5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であった。標準的な実験において、Nafionは、低圧で2つの多孔性炭素触媒電極 (Electrochem Inc., Woburn, MA) の間に加熱して押当てた。炭素電極は平面域に  $1 \text{ mg/cm}^2$  の白金負荷と取り込まれたNafion 117を有していた。Nafion膜を試験前に30分間蒸留水に浸漬した。この燃料電池は短時間 (約10分) 400 mVで  $5 \text{ mA/cm}^2$  を産出した。しかし、電流および電圧の様な低下が、膜が乾燥したことにより次の25分間にわたって観察された。この時間の後に、電池は完全

に乾燥してしまい、電流および電圧ゼロになってしまった。しばしば、電池を水分保持をチェックするために分解した後に、

電極が膜から分離してしまっていることが判った。

### 実施例 2

イオンの伝導性、ゾル-ゲル含浸、微小孔ポリエチレン膜の製造と試験（比較）

1. ゾル-ゲル調製： マグネチック攪拌棒を備えた乾燥した250mlビーカーにテトラエトキシシラン8.68 g (0.042モル) を加えた。攪拌しつつ、フェニルトリエトキシシラン (PTES) 51.76 g (0.215モル) を加え、そして無水エタノール 11.50 g (0.25モル) を加えた。次いで濃硝酸 (70.6重量%) 17.5 g (0.28モル) を約15分以上かけて滴加した。透明な低粘度の液体が得られた。

2. 微小孔ポリエチレン膜 (Evanite Fiber Corp., Corvalis, OR) の含浸：

充分な量の（前記した）液体を浅井ガラス容器（例えば腕時計のガラス）に約5 mmの深さに入れた。膜（2 インチ×2 インチ）を液体中に含浸した。膜を溶液が完全に浸透するまで浸した。次に、膜を容器中で液体が完全に均質に浸透するようにひっくり返した。膜を2-3分間浸した。膜を取り出し、テフロンシートの上に数分間置き、過剰の液体を除去し、そして硬化させるために8時間クリップでつるした。1例では、スルホン化PTES（工程4を参照）をこの段階で、含浸後（工程3で）スルホン化する代わりに、使用した。

3. シラン含浸膜のスルホン化：

スルホン化は、シラン含浸膜を60-70°Cに加熱した濃硫酸（97重量%）に浸すことにより行った。スルホン化膜を蒸留水に浸して残った酸を除去した。スルホン化率は硫酸に浸した時間によりコントロールした（約30分）。

4. フェニルトリエトキシシラン (PTES) のスルホン化：

トリエチルリン酸-三酸化硫黄複合体（1:3）約14.94 g (0.108モル) を乾燥メチレンクロリド100mlに溶解し、溶液を注意しつつ目盛付添加漏斗付の乾燥250ml三ツ口丸型フラスコにPTES 25.88 g (0.108モル) およびメチレンクロリド2

5mlを加えた。反応器を $-4^{\circ}\text{C}$ 乃至 $-2^{\circ}\text{C}$ に冷却した。反応温度を $-2^{\circ}\text{C}$ 以下に30分間保った。次いで、反応器に $\text{SO}_3$ 溶液をゆっくり補充した。添加終了後反応温度を $-2^{\circ}\text{C}$ 以下に30分間保った。次いで反応器を室温( $23^{\circ}\text{C}$ )に戻した。溶媒の殆どをスルホン化PTESから除いた。別に、スルホン化PTESにかえて類似化合物2-(4-クロロスルホニルフェニル)エチルトリメトキシシラン (Huls, Piscataway, NJ) を使用した。硬化膜を沸騰水に浸すことによって酸が生成した。

#### 5. 実験結果:

膜を蒸留水に浸し、付着した水をふるって乾燥し、2つの多孔性白金線電極の間に挟んだ (sandwiched)。スルホン化膜は約30分間安定した電流 ( $4\text{ mA/cm}^2$  で約 $50\text{ mV}$ ) を供給した。この時間の後に過剰の酸素/水素ガス漏れにより、電流は急に低下し始めた。いくつかの実験において、酸素と水素が爆発的に反応し、水素ガス排出口から煙がぱっと放出され、膜に目障りな孔 (

unsightly hole) があく結果となった。

#### 実施例 3

スチレン化スチレンー (エチレンーブチレン) ースルホン化スチレン・トリブロック共重合体の製造と試験

1. スチレンー (エチレンーブチレン) ースチレン・トリブロック共重合体 (SEBS) はシェル化学社 (Shell Chemical Co., Lisle, IL) から得た (商標名Kraton)。SEBS共重合体3.8重量%を1, 2-ジクロロエタン (DCE) 80重量%とシクロヘキサン20重量%の混合溶媒中で製造した。

溶解順序は以下のとおりである: トリブロック共重合体約10g (0.03モル、3.1g スチレン) をDCE 200gに加え2-4時間混合した。濁った懸濁液が得られた。溶液を温めることにより、幾分着色したポリマー溶液を500ml滴下漏斗に移した。

三酸化硫黄 ( $\text{SO}_3$ ) を不活性ガスをグローブバッグ中でガラス容器に計り分けた。DCE中 $\text{SO}_3$ 3.4重量%溶液を調製した。 $\text{SO}_3$  (沸点 $17^{\circ}\text{C}$ ) 約2.34g (0.03モル) をDCE66gに溶解した。溶液を適当な滴下漏斗に移した。

樹脂製かま (反応器) に可変変圧器を使用して電気モーター、パドル、アルゴ



ンガス供給口／排出口、油バブラー (oil bubbler)、2つのクライゼン装置、および2つの滴下漏斗を設置した。

DCE262 g およびトリエチルリン酸1.5 g (0.0082モル、 $3.6 : 1\text{SO}_3$ ) を反応器に入れた。激しく攪拌し、不活性ガスを通気し、反応器を氷／エタノールデューアびん中で $-2^\circ\text{C}$ に冷却した。 $\text{SO}_3$

とポリマー溶液を少量ずつ交互に反応器中に滴下添加した。

適当量 (aliquot size) (即ち $\text{SO}_3$ については4-5 ml) は各々の溶液の全体量のおよそ1/12であった。その適当量を $\text{SO}_3$ については5分間以上かけて、そしてポリマーについては5-10分以上かけてゆっくり加えた。急速な不活性ガスの流れ、 $-5-0^\circ\text{C}$  (公称 $-2^\circ\text{C}$ ) の温度範囲、および激しい攪拌を反応中保持した。夫々の溶液の適量を全て加え終った後、反応を低温で15乃至20分の間攪拌したままにした。この時間の終わりに、余分なガラス器具を除去し、穴 (orifices) に栓をし、パドル装置を攪拌棒とマグネティックスターラーに変更した。反応器を一夜攪拌を続け、室温に戻した ( $20-25^\circ\text{C}$ )。

混合物を粗いろ紙でろ過した。液 (ろ液) をビーカーに移し、独特な紫色になるまで (約30-40分後)、ホットプレート上で沸騰するまで加熱した。溶液をロータリーエバポレーターで $40^\circ\text{C}$ で濃縮し、粘性のある紫色の液体が得られるまで部分真空乾燥を行った。次に、粘性の液体をDCE約62g (3-5重量%溶液で充分である) に再懸濁した。容器の壁に不要のゲルが生じるまで (約8-10重量%溶液) DCEの蒸留を続けた。液体を傾斜し (デカンテーション)、充分なシクロヘキサンを加えて、大部分の不溶ゲルを溶解した。2つの溶液を混合し、ポリマーの細かな分散が得られるまで蒸発により濃縮した (およそ80%DCE)。

この分散体をテフロンに入れ成型にし、そしてアルミ基板に成型して高い伝導性膜を形成させた。この膜はその重量の少なくとも50%の水を吸収する。膜 (フィルム) は元の長さの100%ほど

伸長することができた。a c インピーダンス分析、室温で、測ったところ、完全に水和した膜のd c 伝導率は $10^5 \text{ S/cm}$ を下らなかった。

このポリマーは、滴定からスチレン含量に基づいて50モル%スルホン酸であった、そしてその溶液は沸騰まで加熱され、そのまま赤紫色に変化するまで保つ。

有用なポリマーを製造するために先のプロセスには重要に思える2つの特徴がある：

- (1) 高いスルホン化レベルまでスルホン化すること、そして
- (2) スルホン化した後にスルホン化混合物を加熱すること。

スルホン化反応溶液の加熱は、膜に成型することができる粘性分散体(5-10%固体)の形成に必要である。加熱しないと、また赤紫色の溶液が得られる後でないと、分散は生じない。加熱工程によりスルホン基の分解がおこるか、あるいは/またはスルホンまたはスルホニルエステル結合を通じて架橋がおこる、但し出願人はこの理論にこだわることを欲しないが、ものと信じられている。

本発明の工程により、53モル%の程度にスルホン化された膜が提供される。このスルホン化程度は約1.5時間-3°Cで達成される。Winklerの方法(米国特許第3,577,357号)では、スルホン化は1.5時間行われたが、しかし60°Cにおいてであった。しかし、米国特許第5,239,010号の比較例に記載されているように、Winklerの方法によって、たった10モル%のスルホン化したポリマーが得られたのであった。そのような膜の水吸収は約5%であった。こ

のことは、もしWinklerのポリマーが成型できたとしても、イオン伝導膜として多分充分に機能しないであろう、ということを示している。

## 2. スルホン化SEBSの燃料電池運転：

膜を蒸留水に浸し、付着した水を振って乾燥し、そして2つの多孔性炭素触媒電極に挟んだ。最初、この燃料電池は400mVで50mA/cm<sup>2</sup>を生じ、向上が続いた。72時間後、電流は450mVで115mA/cm<sup>2</sup>に上昇した。

組み立てた燃料電池において役立つこの膜の特徴は、水を電解して水素と酸素にするための電気分解セルを組み立てるのに使用するにも適当している。燃料電池中で水素と酸素を消費することによって電気エネルギーと水を生成するように起こった電極の工程は、エネルギーを消費し水から水素と酸素を生じるように逆転することもできる。電圧をセルを通して水を酸素とプロトンに酸化するように

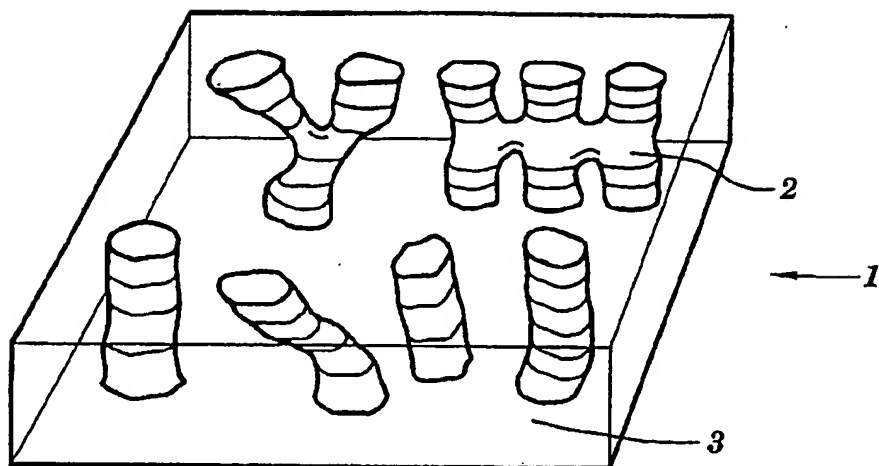
加え、そしてプロトンは膜を通して陰極に移動するようにすれば、同時に生ずる水素ガスの生成を減じることになる。水が連続的に陽極に供給され、そして水素と酸素は陰極と陽極に夫々引き寄せられる。そのような電池の最も直接の有用性は、產生された水素および酸素が貯蔵され、そして必要に応じて燃料電池を起動して再使用するような電力貯蔵装置としてである。

典型的な電池を第2図に示す。それは、イオン伝導膜10、触媒電極11、集電体12、および酸化剤マニホルド13から構成されている。膜10の反対側には第2の触媒電極16、第2の集電体17、および燃料マニホルド14がある。

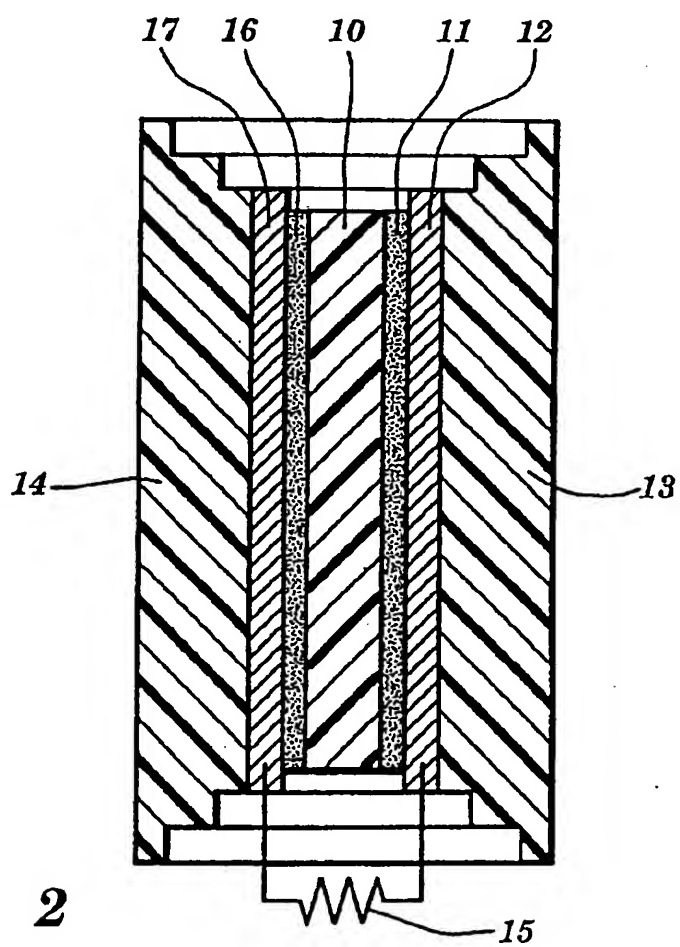
燃料電池としての運転は、燃料として水素を使った場合、以下のように記述される、しかしいかなる酸化され得る燃料も使用可能である。水素は燃料マニホルド14に供給される。水素は触媒電極16と反応してプロトンを生じる。水素電極において水素と触媒の相互作用により生じた電子は水素集電体17によって集められ、そして外部電気負荷15に消費される。プロトンはイオン伝導膜10により吸収される。酸素は酸化剤マニホルド13に消費される。酸素は酸素電極中の触媒と反応し、そして酸素集電体12を通じて外部電氣的負荷から戻った電子は触媒電極11内に酸素ラジカルを生じる。イオン伝導膜10からのプロトンは、酸素ラジカルの生成により生起した電位によって駆動された酸素ラジカルを捜し出す。プロトンは酸素ラジカルと結合して酸素電極とにおいて水を生じ、電気-化学回路が終了する。水は電極11により分離され、そしてマニホルド12を通じてセルから除かれる。

本発明はその好適な具体例により明示され記載されてはいるが、当業者によって、形式および詳細におけるその他の変形が、本発明の精神と範囲を離れることなく、本発明中になし得ることが理解されなければならない。

【図1】

**FIG. 1**

【図2】

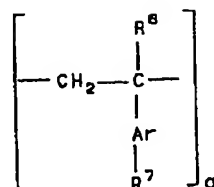
**FIG. 2**

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年7月11日

【補正内容】

および、イオン伝導成分が下記式の基



ここに、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、水素、フェニルおよび低級アルキルからなる群から独立して選ばれ；

$R^5$ は水素、塩素または低級アルキル；

$R^6$ は水素またはメチル；

$R^7$ は $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^8)\text{OH}$ 、 $\text{R}^9-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{R}^9-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^8)\text{OH}$ において $\text{R}^8$ は水素または低級アルキルであり、また、 $\text{R}^9$ は低級アルキレンである；

Arはフェニル；

$m$ 、 $n$ 、 $p$ は0または50から10,000までの整数；

$q$ は1から10,000の整数；そして

「低級アルキル」および「低級アルキレン」は直線、分岐または環状構造の1乃至6炭素原子を有する炭素水素を含む、から選択されたものである請求の範囲1記載の膜。

4. フレキシブル結合成分がポリ（アルファーオレフィン）、ポリジエン、およびポリジエンの水素化誘導体から選択されたものである、請求の範囲3記載の膜。

5. フレキシブル結合成分がポリ（エチレンーブチレン）およびポリ（エチレンープロピレン）からなる群から選択され、イオン伝導性領域がポリスチレンおよびポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）のスルホン酸からなる群から選択された成分により供給され、該

(e) 粘稠な紫色の液体をジクロロエタン／シクロヘキサン80／20中に再

懸濁して8乃至10重量%の均一な懸濁液を得；および

(f) 懸濁液を基板上に成型して膜を形成する。

16. スチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体（SEBS）のスルホン酸イオノマーの製造方法において、SEBSの存在下で生成する三酸化硫黄ーリン酸トリエチルを使用し、該SEBSは25モル%以上よりなる改良方法。

17. 以下よりなる電解セル：（a）請求の範囲1乃至8記載のいずれかの膜；（b）該膜に接触する第1および第2の対立する電極；（c）該セルに水を供給する手段；および（d）該第1および第2電極から水素および酸素を回収する手段。

18. 該第1乃至第2電極の1つが触媒粒子より構成され、そして該膜が該電極に対し結合剤として機能する請求の範囲17記載の電気分解セル。

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Intern. Appl. No. PCT/US 95/06447
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08J5/22 H01M8/10 H01M8/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08J H01M B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-A-3 577 357 (WINKLER DE LOSS E) 4 May 1971 cited in the application see the whole document ---	1-5,12, 14
A	WO-A-87 07623 (ALLIED CORP) 17 December 1987 see page 5, line 2 - line 7; claims 1-12,24-27 see page 7, line 9 - page 8, line 24 see page 10, line 16 - line 31 --- -/--	1,3-5,12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  31 August 1995		Date of mailing of the international search report  05-09-1995
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Pamies Oille, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. Application No.

PCT/US 95/06447

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 7741  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A91, AN 77-73720Y  &amp; JP-B-52 036 997 ( KUREHA KAGAKU KOGYO ) ,  19 September 1977  see abstract</p> <p>---</p>	1,3-5
A	<p>MACROMOLECULES,  vol. 21, 1988 US,  pages 392-397,  F.M. GRAY ET AL. 'NOVEL POLYMER  ELECTROLYTES BASED ON ABA BLOCK  COPOLYMERS'  cited in the application  see abstract</p> <p>---</p>	1,3
A	<p>US-A-3 247 133 (WILLIAM KWO-WEI CHEN) 19  April 1966  see claims; example 3</p> <p>-----</p>	3,4



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 95/06447

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3577357	04-05-71	NONE	
WO-A-8707623	17-12-87	US-A- 4738764	19-04-88
		AU-B- 602146	04-10-90
		AU-A- 7307587	11-01-88
		DE-A- 3781797	22-10-92
		EP-A, B 0299971	25-01-89
		JP-T- 1503147	26-10-89
US-A-3247133	19-04-66	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG), AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 ウネック, グリー イー.  
アメリカ合衆国、12110 ニューヨーク、  
ラザム, モーガン ウェイ 21番地

(72)発明者 ライダー, ジェフリー エヌ.  
アメリカ合衆国、12180 ニューヨーク、  
トロイ, A-21、サンセット テラス  
285番地